



IPW

## PATENT APPLICATION

### IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q80610

Yutaka ADEGAWA

Appln. No.: 10/805,204

Group Art Unit: 1752

Confirmation No.: 1126

Examiner: not yet assigned

Filed: March 22, 2004

For: INSULATING-FILM FORMING MATERIAL AND INSULATING FILM USING  
THE SAME

### SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to priority were made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Reg. No.  
47,125

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

Mark Boland  
Registration No. 32,197

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-091226  
Japan 2003-095604  
Japan 2004-077740

Date: August 17, 2004

Inventor's name: Yutaka ADEGAWA  
Title: Insulating-film forming material and  
insulating film using the same  
Application No.: 10/805,204  
Filed: March 22, 2004  
Group Art Unit: 1752  
SUGHRUE Reference No.: Q80610  
SUGHRUE Telephone No.: 202-293-7060

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 3 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 9 5 6 0 4  
Application Number:

[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 9 5 6 0 4 ]

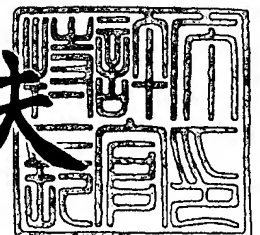
出 願 人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年    4 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P044603

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/31

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 阿出川 豊

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質絶縁膜形成材料及びそれを用いた多孔質絶縁膜

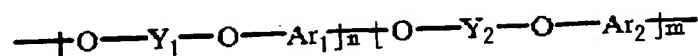
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) の構造を有する樹脂 (A)、並びに、下記 (B-1) 及び (B-2) のうちの少なくとも 1 種の成分を含有することを特徴とする多孔質絶縁膜形成用材料。

(B-1) 沸点又は分解点が  $250^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$  である化合物。

(B-2) 中空微粒子。

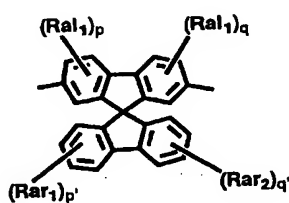
【化 1】



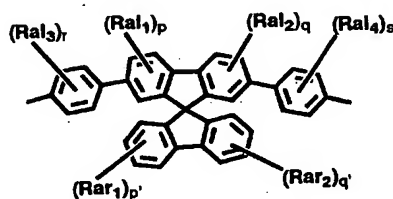
(I)

一般式 (I) 中、 $\text{Y}_1$ 、 $\text{Y}_2$ 、 $\text{Ar}_1$  及び  $\text{Ar}_2$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ、芳香環を含有する 2 価の有機基又は珪素原子を含む 2 価の有機基であって、 $\text{Y}_1$  及び  $\text{Y}_2$  の少なくとも 1 つが以下の群から選ばれる。 $m$ 、 $n$  は繰り返し単位のモル百分率を表し、 $m=0 \sim 100$ 、 $m+n=100$  である。

【化 2】

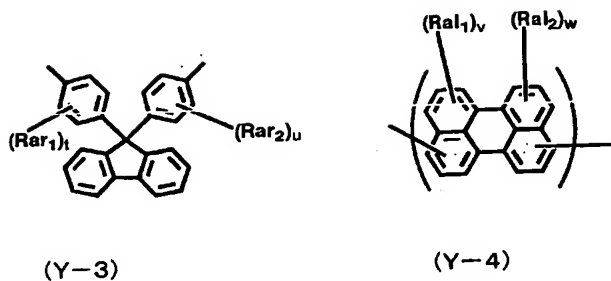


(Y-1)



(Y-2)

## 【化3】



式 (Y-1) 及び (Y-2) 中、 $Ra1_1 \sim Ra1_4$  は、芳香環を含まない 1 価の炭化水素基を表し、 $Rar_1 \sim Rar_2$  は芳香環を含む 1 価の炭化水素基を表す。 $Ra1_1 \sim Ra1_4$ 、 $Rar_1 \sim Rar_2$  は、互いに結合して環を形成してもよい。 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $p'$ 、 $q'$  は 0～3 の整数を表す。

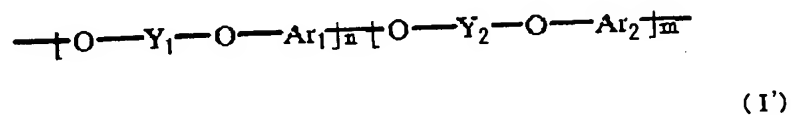
式 (Y-3)、(Y-4) 中、 $Ra1_1 \sim Ra1_2$  は、芳香環を含まない 1 価の炭化水素基を表し、 $Rar_1 \sim Rar_2$  は芳香環を含む 1 価の炭化水素基を表す。 $Ra1_1 \sim Ra1_2$ 、 $Rar_1 \sim Rar_2$  は互いに結合して環を形成してもよい。 $t$ 、 $u$  は 1～4 の整数を表し、 $v$ 、 $w$  は 0～4 の整数を表す。

【請求項 2】 一般式 (I) において、 $Y_1$  及び  $Y_2$  がそれぞれ (Y-1) 及び (Y-2) からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質絶縁膜形成材料。

【請求項 3】 一般式 (I) において、 $Y_1$  及び  $Y_2$  がそれぞれ (Y-3) 及び (Y-4) からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質絶縁膜形成材料。

【請求項 4】 下記一般式 (I') の構造を有する樹脂 (A') を含有することを特徴とする多孔質絶縁膜形成材料。

## 【化4】



一般式 (I') 中、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Ar_1$  及び  $Ar_2$  は、同一でも異なってもよく、

それぞれ 2 価の有機基又は珪素原子を含む 2 価の有機基であって、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Ar_1$ 及び $Ar_2$ の少なくとも 1 つが下記 (イ) ~ (ハ) の少なくとも 1 つの条件を満たす。 $m$ 、 $n$ は繰り返し単位のマール百分率を表し、 $m=0\sim100$ 、 $m+n=100$ である。

(イ)  $250^{\circ}\text{C}\sim450^{\circ}\text{C}$ の加熱により分解してガスを発生する構造を有する。

(ロ) UV 照射により分解してガスを発生する構造を有する。

(ハ) 電子線照射により分解してガスを発生する構造を有する。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の絶縁膜形成用材料を用いて得られる多孔質絶縁膜。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、絶縁膜形成用材料に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、適当な均一な厚さを有する塗膜が形成可能な、しかもクラックが生じ難く、誘電率特性などに優れた絶縁膜形成用材料、特に多孔質絶縁膜を得るに適した絶縁膜形成用材料に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD 法などの真空プロセスで形成されたシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、配線遅延の問題を解決する目的で有機 SOG と呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。

##### 【0003】

しかし、無機材料の膜の中で最も低い誘電率を示す CVD- $\text{SiO}_2$  膜で、誘電率は約 4 程度である。また、低誘電率 CVD 膜として最近検討されている  $\text{SiOF}$  膜で、誘電率は約 3.3 ~ 3.5 であるが、この膜は吸湿性が高く、使用し

ているうちに誘電率が上昇するという問題がある。

#### 【0004】

一方、2.5～3.0と低い値の誘電率を示す有機高分子膜では、ガラス転移温度が200～350℃と低く、熱膨張率も大きいことから、配線へのダメージが問題となっている。また、有機SOG膜では、多層配線パターン形成時ににおいてレジスト剥離などに用いられている酸素プラズマアッシングにより酸化を受け、クラックを生じるという欠点がある。また、有機SOGを含む有機系樹脂は、配線材料であるアルミニウム及びアルミニウムを主体とした合金や、銅及び銅を主体とした合金に対する密着性が低いため、配線脇にボイド（配線と絶縁材料との間にできる空隙）を生じ、そこへ水分が侵入して配線腐食を招く可能性があり、更にこの配線脇ボイドは多層配線を形成するためのビアホール開口時に位置ずれが生じた際に配線層間でのショートを招き、信頼性を低下させる問題がある。

#### 【0005】

かかる状況下、誘電率に優れた絶縁膜材料として、活性なフッ素基のようなメタルと反応する部位を持たない非ハロゲン化ポリアリーレンを含有する絶縁膜形成用塗布型組成物が知られている（特許文献1及び特許文献2参照）。しかしながら、Tgが300℃以下と低いため、タングステンのCVDのような450℃のプロセス適性を持たない。また、密着性を確保するため密着促進剤を必要とし、これがプロセスの煩雑さを招いている。また、特許文献3及び特許文献4には、共重合系非ハロゲン化ポリアリーレンエーテル及び末端をキャップした非ハロゲン化ポリアリーレンエーテルにより誘電率の低い絶縁膜を形成できることが記載されたことが記載されている。さらに、ビフェニル構造を有するビスフェノール等を原料とするポリアリーレンエーテルにより誘電率の低い絶縁膜を形成できることが記載された特許文献5が知られている。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

米国特許5658994号

##### 【特許文献2】

欧州特許755957A1号



## 【特許文献 3】

米国特許 6 1 2 4 4 2 1 号

## 【特許文献 4】

米国特許 6 3 0 3 7 3 3 B1 号

## 【特許文献 5】

特開 2 0 0 3 - 4 2 2 8 4 号

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、より低誘電率でかつクラック耐性、耐熱性に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっている。上記のようなポリアリーレンエーテル構造を含有する絶縁膜形成材料においてもさらなる誘電率特性の向上が望まれていた。

従って本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用材料を得ることを目的とし、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、適当な均一な厚さを有する塗膜が形成可能な、しかも耐熱性に優れ、更に誘電率特性に優れた膜形成材料を提供することを目的とする。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の (1) ~ (5) の構成により達成されることが見出された。

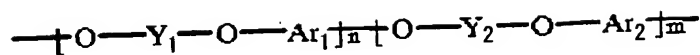
(1) 下記一般式 (I) の構造を有する樹脂 (A)、並びに、下記 (B-1) 及び (B-2) のうちの少なくとも 1 種の成分を含有することを特徴とする多孔質絶縁膜形成用材料。

(B-1) 沸点又は分解点が 250℃~450℃である化合物。

(B-2) 中空微粒子。

## 【0009】

【化5】



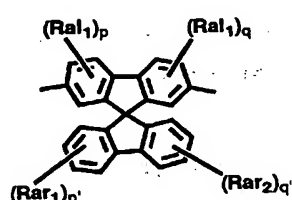
(I)

【0010】

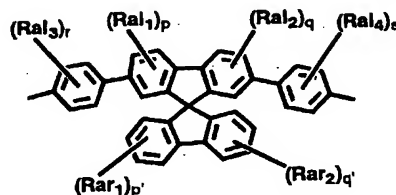
一般式 (I) 中、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Ar_1$  及び  $Ar_2$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ、芳香環を含有する 2 価の有機基又は珪素原子を含む 2 価の有機基であって、 $Y_1$  及び  $Y_2$  の少なくとも 1 つが以下の群から選ばれる。 $m$ 、 $n$  は繰り返し単位のモル百分率をあらわし、 $m=0\sim100$ 、 $m+n=100$  である。

【0011】

【化6】



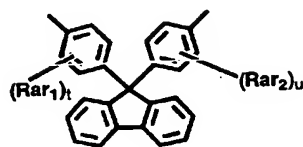
(Y-1)



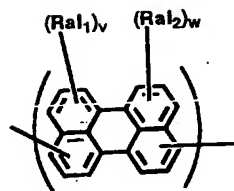
(Y-2)

【0012】

【化7】



(Y-3)



(Y-4)

【0013】

式 (Y-1) 及び (Y-2) 中、 $Ral_1\sim Ral_4$  は、芳香環を含まない 1 価の炭化水素基を表し、 $Rar_1\sim Rar_2$  は芳香環を含む 1 価の炭化水素基を表す。 $Ra$

$l_1 \sim Ral_4$ 、 $Rar_1 \sim Rar_2$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $p'$ 、 $q'$ は0～3の整数を表す。

式(Y-3)、(Y-4)中、 $Ral_1 \sim Ral_2$ は、芳香環を含まない1価の炭化水素基を表し、 $Rar_1 \sim Rar_2$ は芳香環を含む1価の炭化水素基を表す。 $Ral_1 \sim Ral_2$ 、 $Rar_1 \sim Rar_2$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $t$ 、 $u$ は1～4の整数を表し、 $v$ 、 $w$ は0～4の整数を表す。

#### 【0014】

(2) 一般式(I)において、 $Y_1$ 及び $Y_2$ がそれぞれ(Y-1)及び(Y-2)からなる群から選ばれることを特徴とする上記(1)記載の多孔質絶縁膜形成材料。

#### 【0015】

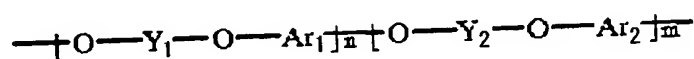
(3) 一般式(I)において、 $Y_1$ 及び $Y_2$ がそれぞれ(Y-3)及び(Y-4)からなる群から選ばれることを特徴とする上記(1)記載の多孔質絶縁膜形成材料。

#### 【0016】

(4) 下記一般式(I')の構造を有する樹脂(A')を含有することを特徴とする多孔質絶縁膜形成用材料。

#### 【0017】

#### 【化8】



(I')

#### 【0018】

一般式(I')中、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Ar_1$ 及び $Ar_2$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ2価の有機基又は珪素原子を含む2価の有機基であって、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Ar_1$ 及び $Ar_2$ の少なくとも1つが下記(イ)～(ハ)の少なくとも1つの条件を満たす。 $m$ 、 $n$ は繰り返し単位のマール百分率を表し、 $m=0 \sim 100$ 、 $m+n=100$ である。

- (イ) 250℃～450℃の加熱により分解してガスを発生する構造を有する。  
(ロ) UV照射により分解してガスを発生する構造を有する。  
(ハ) 電子線照射により分解してガスを発生する構造を有する。

#### 【0019】

(5) (1) ないし (4) 記載の絶縁膜形成用材料を用いて得られる多孔質絶縁膜。

#### 【0020】

本発明の絶縁膜形成用材料は、上記の通り、式 (I) 又は (I') で表される特定の構造を有するポリアリーレンエーテルを含有することを大きな特徴とするものである。すなわち、本発明の上記式 (I) 又は (I') の  $Y_1 \sim Y_2$ 、 $Ar_1 \sim Ar_2$  が特定の有機基を含有することにより、優れた低誘電率化が達成される。特に、 $Y_1 \sim Y_2$  として水酸基等の極性基を含有していないため、化学安定性が向上し、誘電率の経時上昇が抑制されることが見出された。また、フッ素原子を含まないため、隣接層や基材との密着性（接着力）の低下がなく、また界面剥離の原因となるバリアメタルに用いられる金属との反応がないという点で優れていることも判った。

#### 【0021】

本発明のポリアリーレンエーテルをベースポリマーとして含有する組成物を、浸漬またはスピコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布すると、例えば、微細パターン間の溝を十分に埋めることができ、加熱により、有機溶剤の除去と架橋反応を行なうと、ガラス質または巨大高分子あるいはこれらの混合体の膜を形成することができる。得られる膜は、耐熱性が良好で、低誘電率性に優れ、クラックの発生がない、厚膜の多孔質絶縁体を形成することができる。

#### 【0022】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明に用いられる樹脂について詳述する。

上記一般式 (I) 又は (I') で表される構造を有する樹脂は、上記の通り、 $Y_1$ 、 $Y_2$  として、及び  $Ar_1$ 、 $Ar_2$  として特定の有機基を有するポリアリーレンエーテルである。本発明の一般式 (I) 又は (I') で表される構造を有する樹

脂の好ましい重量平均分子量で1,000~10,000,000であり、この範囲内で、分子量の高低にかかわらず本発明のポリアリーレンエーテルを絶縁膜形成用材料に用いることができる。

### 【0023】

本発明の第一の態様は、一般式(I)で表される構造を有する樹脂(A)と、沸点又は分解点が250℃~450℃である化合物(B-1)とを含む多孔質絶縁膜形成材料である。

### 【0024】

本発明の第二の態様は、一般式(I)で表される構造を有する樹脂(A)と、中空微粒子(B-2)を含む多孔質絶縁膜形成材料である。

### 【0025】

本発明の第三の態様は、一般式(I')で表される構造を有する樹脂(A')、すなわち上記樹脂(A)において、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>のうちの少なくとも1つが以下の(i)~(h)のうちの少なくとも1つの条件を満たす樹脂を含有する多孔質絶縁膜形成材料である。

(i) 250℃~450℃の加熱により分解してガスを発生する構造を有する。

(ロ) UV照射により分解してガスを発生する構造を有する。

(ハ) 電子線照射により分解してガスを発生する構造を有する。

### 【0026】

まず、本発明の第一の態様および第二の態様について述べる。

一般式(I)において、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>は、同一でも異なってもよく、それぞれ、芳香環を含有する2価の有機基又は珪素原子を含む2価の有機基であって、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>の少なくとも1つが以下の群から選ばれる。m、nは繰り返し単位のモル百分率を表し、m=0~100、m+n=100である。

また、(Y-1)及び(Y-2)中、Ra<sub>11</sub>~Ra<sub>14</sub>は、芳香環を含まない1価の炭化水素基を表し、Ra<sub>r1</sub>~Ra<sub>r2</sub>は芳香環を含む1価の炭化水素基を表す。Ra<sub>11</sub>~Ra<sub>14</sub>、Ra<sub>r1</sub>~Ra<sub>r2</sub>は、互いに結合して環を形成してもよい。p、q、r、s、p'及びq'は0~3の整数を表す。

また、式(Y-3)及び(Y-4)中、Ra<sub>11</sub>~Ra<sub>12</sub>は、芳香環を含まな

い 1 価の炭化水素基を表し、 $R_{ar1} \sim R_{ar2}$  は芳香環を含む 1 価の炭化水素基を表す。 $R_{al1} \sim R_{al2}$ 、 $R_{ar1} \sim R_{ar2}$  は互いに結合して環を形成してもよい。 $t$ 、 $u$  は 1 ～ 4 の整数を表し、 $v$ 、 $w$  は 0 ～ 4 の整数を表す。

#### 【0027】

1 価の芳香環を含まない炭化水素基としては、下記の (a-1) ～ (a-4) が挙げられる。これらは炭素数が 20 以下であることが好ましい。

(a-1) 1 価の直鎖、分岐又は環状の飽和炭化水素基 (アルキル基)。

(a-2) エチレン性炭素-炭素二重結合を有する 1 価の直鎖、分岐又は環状の炭化水素基。

(a-3) 炭素-炭素三重結合を有する 1 価の直鎖、分岐又は環状の炭化水素基。

(a-4) エチレン性炭素-炭素二重結合と炭素-炭素三重結合を共に有する 1 価の直鎖、分岐又は環状の炭化水素基。

#### 【0028】

(a-1) ～ (a-4) としては以下が挙げられる。

(a-1) メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、 $t$ -ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等の直鎖、分岐、又は環状のアルキル基、1-アダマンチル基など架橋環式炭化水素基 (脂環式基)、スピロビシクロヘキシル基などのスピロ炭化水素基、好ましくは、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基である。

#### 【0029】

(a-2) ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、2-メチル-プロペン-1-イル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、2-メチル-ブテン-1-イル基などの直鎖、分岐又は環状のアルケニル基、5-ノルボルネン-2-イル基などの二重結合を有する環式テルペン系炭化水素基、好ましくは、ビニル基、アリル基、イソプロペニル

基、1-ブテニル基、2-ブテニル基である。

【0030】

(a-3) エチニル基、プロパルギル基などのアルキニル基、1,4-ヘキサジエニル基などのアルカンジエニル基、二重結合を3つ有するアルカントリエニル基、三重結合を2つ有するアルカンジイニル基、三重結合を3つ有するアルカントリイニル基、好ましくは、エチニル基、プロパルギル基である。

【0031】

(a-4) 二重結合と三重結合を併せ持つ、5-エチニル-1,3,6-ヘプタトリエニル基などのエンイニル基などの基。

【0032】

1価の芳香環を含む炭化水素基としては、下記の(b-1)～(b-4)が挙げられる。

(b-1) 上記(a-1)～(a-4)の基の水素原子の1～10個を1価の芳香族炭化水素基で置換した基。

(b-2) 上記(a-1)～(a-4)、(b-1)の基のメチレン基の1～10個を2価の芳香族炭化水素基で置き換えた基。

(b-3) 上記(a-1)～(a-4)、(b-1)～(b-2)の基のメチン基の1～10個を3価の芳香族炭化水素基で置き換えた基。

(b-4) 上記(a-1)～(a-4)、(b-1)～(b-3)の基の4級炭素の1～10個を4価の芳香族炭化水素で置き換えた基。

この場合、置き換える個数は1～8個が好ましく、さらに好ましくは1～4個である。

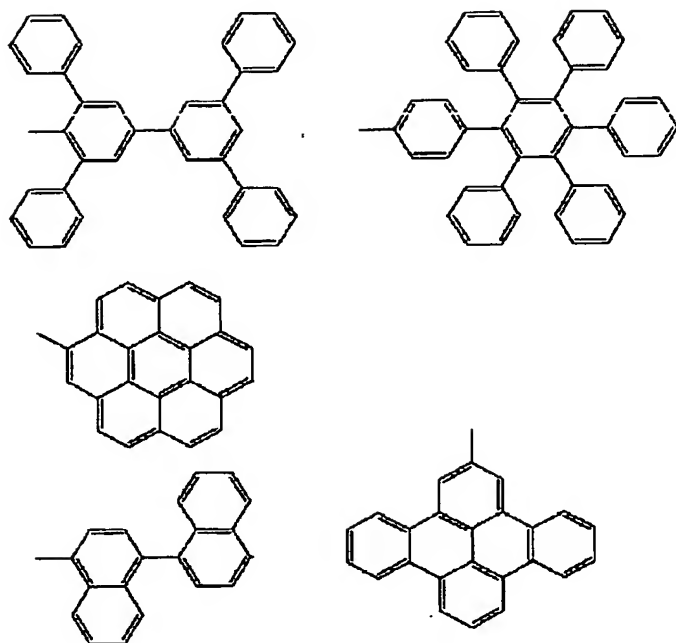
【0033】

また(b-1)～(b-4)の置換する芳香族炭化水素基としては、以下が挙げられる。

(b-1)の置換する芳香族炭化水素基としては、フェニル、ナフチル、アンスリル、フェナントリル、ピレニルなどや以下に示す1価の芳香族炭化水素基が挙げられる。好ましくは、フェニル基、ナフチル基である。

【0034】

## 【化9】



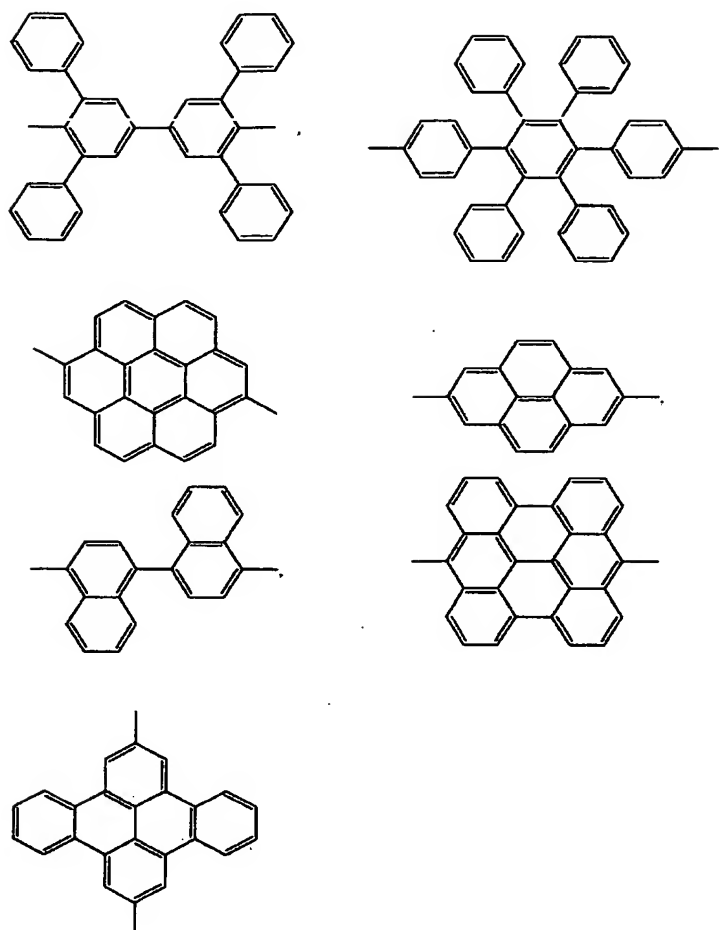
## 【0035】

(b-2) の置換する芳香族炭化水素基としては、1, 4-フェニレン基、2, 7-フェナントレン基、4, 4'-ビス(フェニル)などのアリーレンや以下に示す2価の芳香族炭化水素基が挙げられる。好ましくは、フェニレン基、ナフチレン基である。

## 【0036】



## 【化10】



## 【0037】

(b-3) の置換する芳香族炭化水素基としては、1, 3, 5-ベンゼントリイル基、1, 2, 6-ナフタレントリイルなどの3価の芳香族炭化水素基が挙げられる。好ましくは、1, 3, 5-ベンゼントリイルである。

(b-4) の置換する芳香族炭化水素基としては、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトライル、1, 4, 5, 8-アントラセンテトライルなどの4価の芳香族炭化水素基が挙げられる。好ましくは、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトライルである。

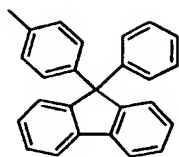
## 【0038】

(b-1) ~ (b-4) の好ましい例を挙げる。

環状炭化水素を含有する(a-1)の炭素を1価の芳香族炭化水素基1個、2価の芳香族炭化水素基3個で置換した(b-2)の例としては以下が挙げられる。

【0039】

【化11】

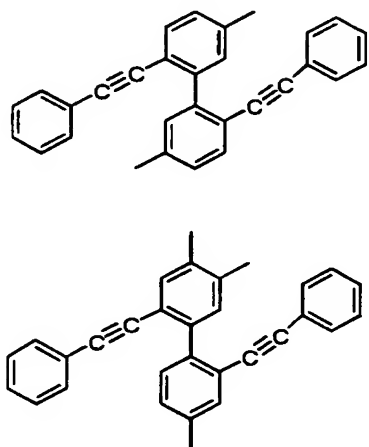


【0040】

三重結合を有する (a-3) の炭素を一価の芳香族炭化水素基 2 個、2 価の芳香族炭化水素基 1 個、及び 3 価の芳香族炭化水素基 1 個で置換した (b-3) の例としては以下が挙げられる。これらは反応して別の炭化水素基になりうる基であり好ましい。

【0041】

【化12】

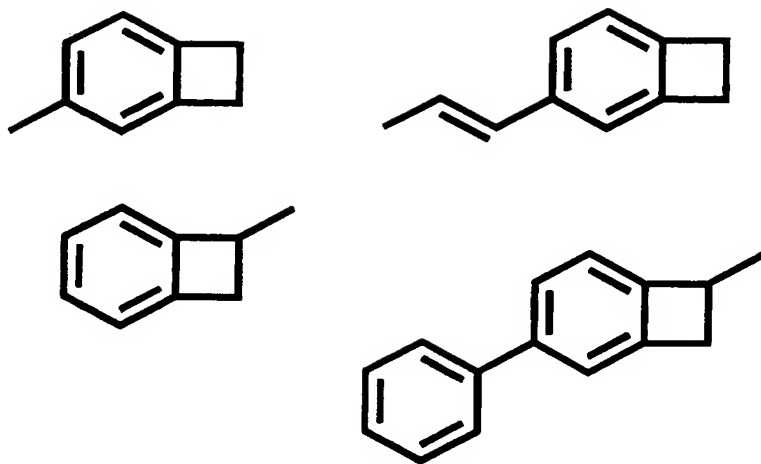


【0042】

また、(b-2) 又は (b-3) のうち、シクロプロパン構造のメチレンあるいはメチンを 2 価又は 3 価のベンゼン環で置換した構造として、ベンゾシクロブテン構造が挙げられる。これは炭化水素基であって反応して別の炭化水素基になる構造であり好ましい例である。さらに具体的には以下の例が挙げられる。

【0043】

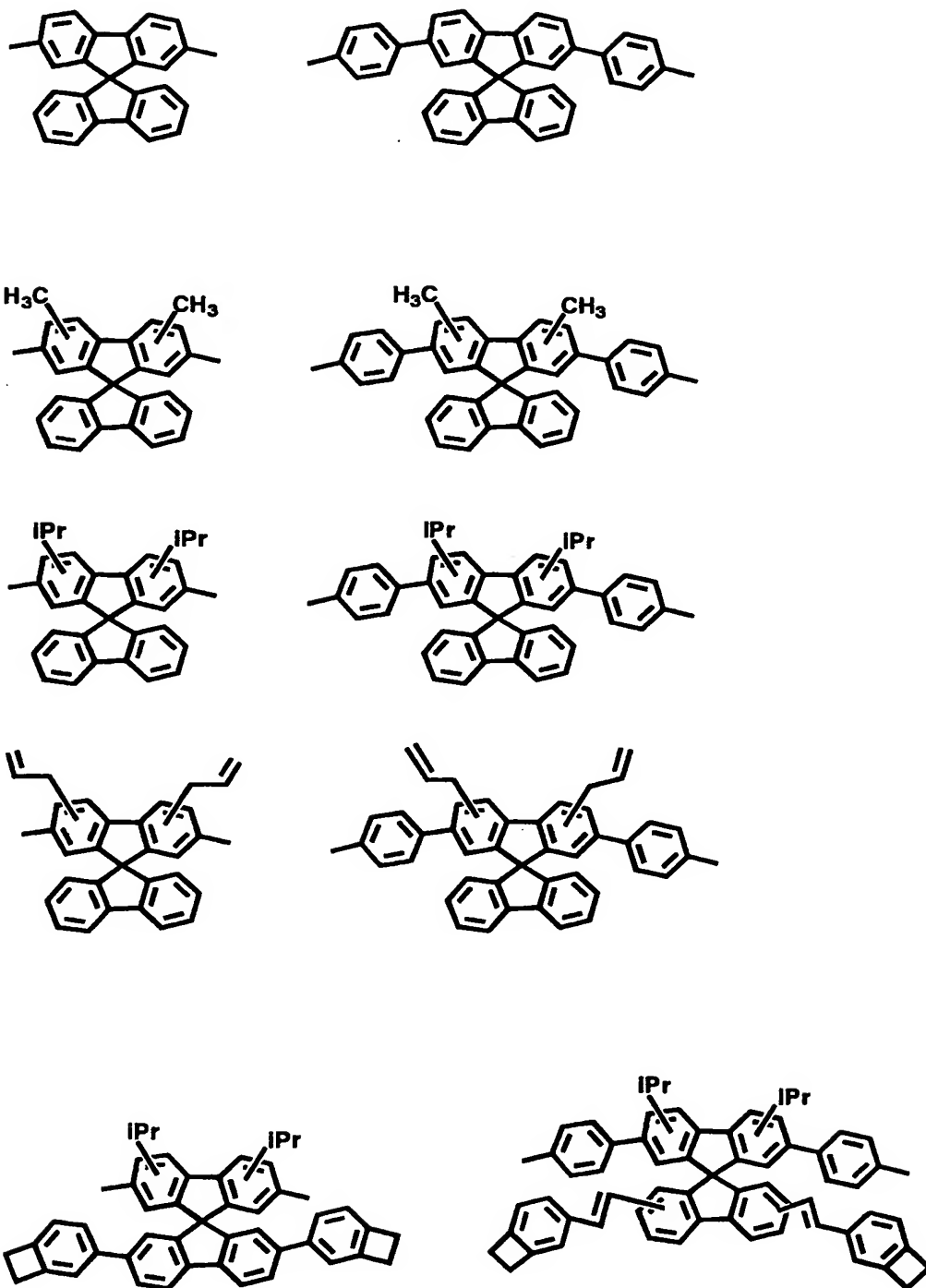
【化 13】



(Y-1) 及び (Y-2) の好ましい例を挙げるが、以下に限定されるものではない。

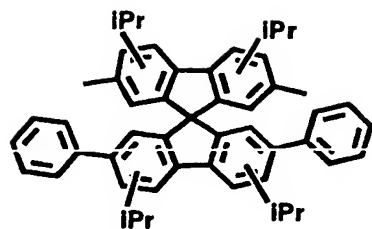
【0044】

【化 14】



【0045】

【化 15】

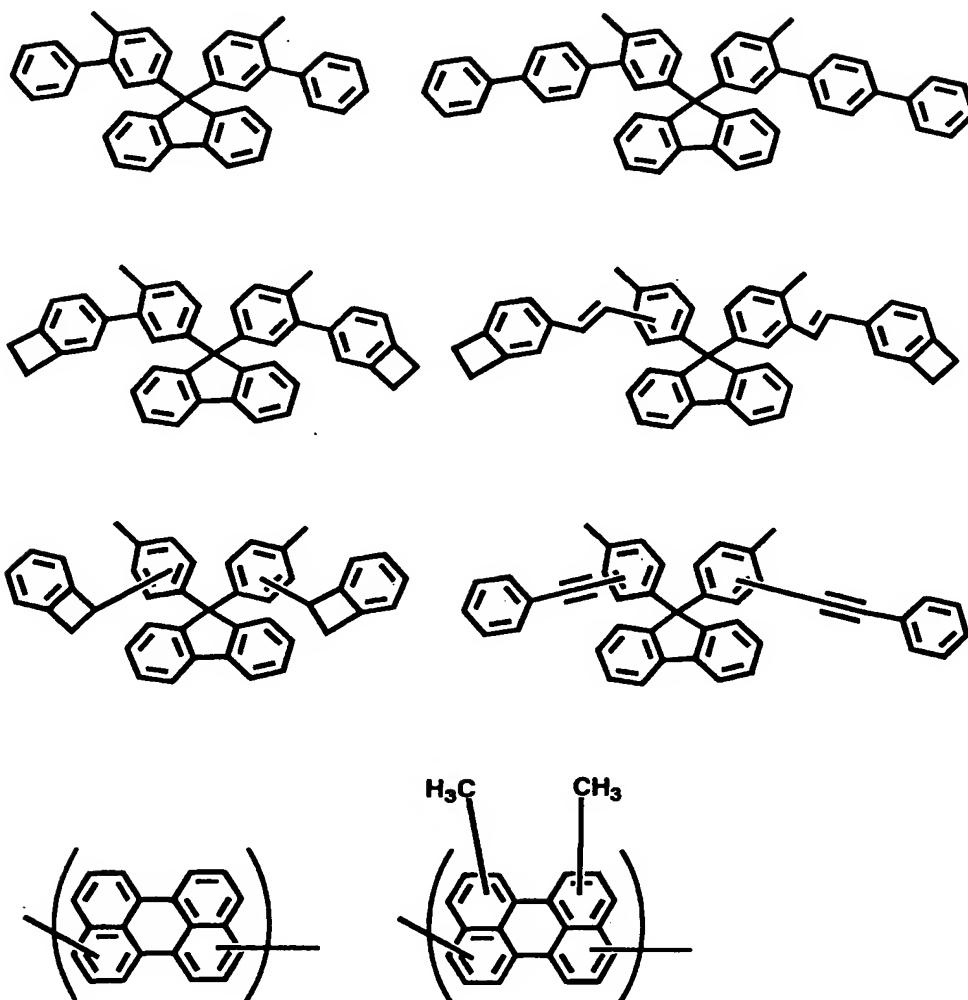


【0046】

(Y-3) 及び (Y-4) の好ましい例について挙げるが、これらに限定されるわけではない。

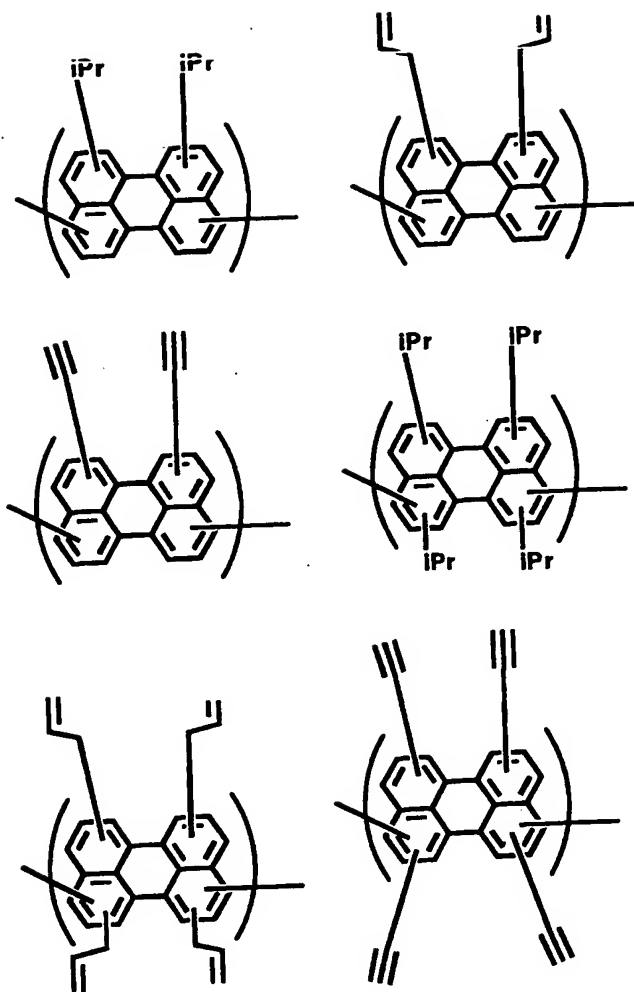
【0047】

【化 16】



【0048】

## 【化17】



## 【0049】

次に、一般式(I)の $A_{r1}$ 、 $A_{r2}$ について述べる。

$A_{r1}$ 、 $A_{r2}$ は、芳香環を含有する2価の有機基又は珪素原子を含む2価の有機基である。これは、芳香環を含有する2価の有機基又は芳香環を含有し、珪素原子を含む2価の有機基を意味する。

## 【0050】

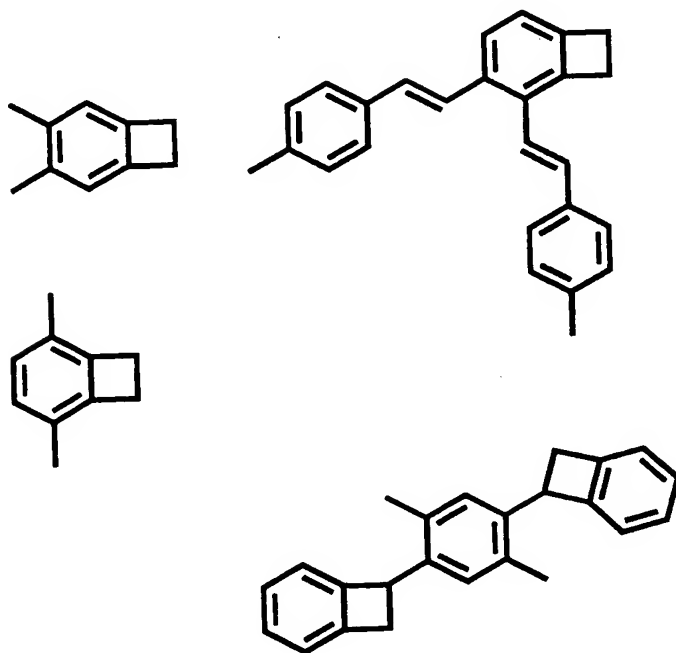
芳香環を含有する2価の有機基としては、上記の $Y_1$ 、 $Y_2$ に示した特定の骨格を有する2価の炭化水素基の他、反応して他の炭化水素になる2価の炭化水素基、ディールス-アルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る2価の基、芳香環とカルボニル基を有する2価の基など挙げられる。

## 【0051】

反応して他の炭化水素基になる2価の炭化水素基としてはベンゾシクロブテン構造を有するものが挙げられ、さらに具体的には、以下が挙げられる。

## 【0052】

## 【化18】



## 【0053】

ディールスーアルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る基とは、以下の(c)である。

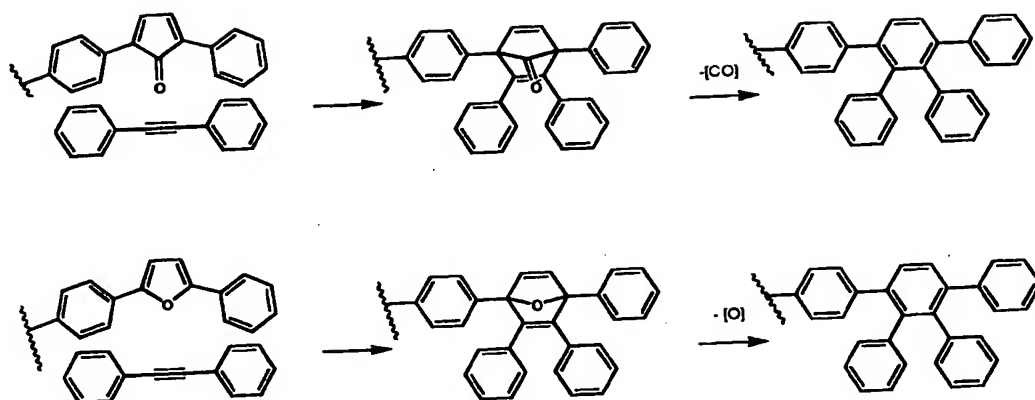
(c) ヘテロ原子を有する共役ジエンあるいは共役した2つの芳香族性の弱い二重結合を有する基であり、置換アルケン、置換アルキンなどのジエノフィル(親ジエン体)と協奏的[4+2]付加を行い、その後ヘテロ原子を含む架橋部位が脱離して、ベンゼン環などの炭化水素基となる部位を有するものである。

(c) の反応形式の例を示す。

## 【0054】

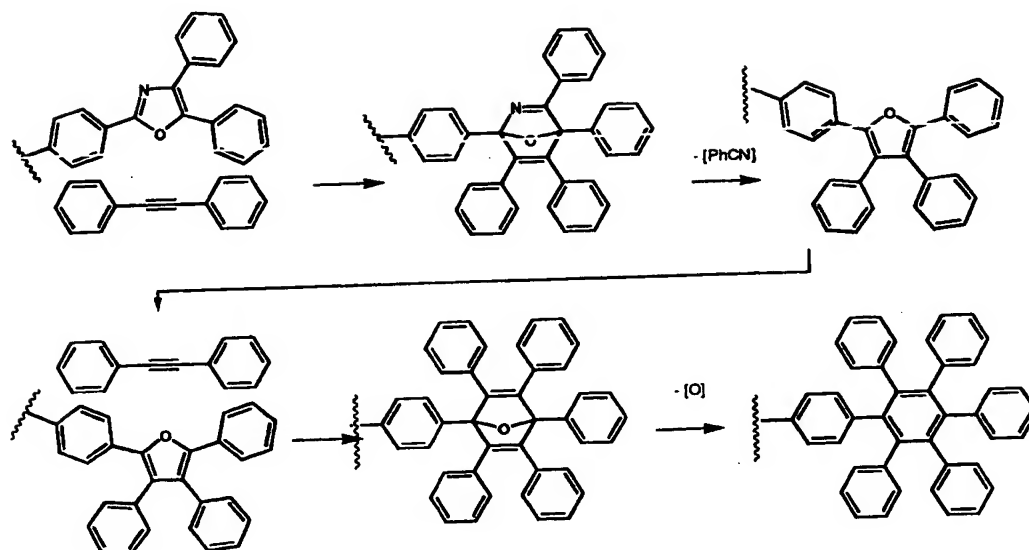


## 【化19】



## 【0055】

## 【化20】



## 【0056】

2価の基である(c)としては、以下が挙げられる。

(c-1) 上記(b-1)～(b-4)の芳香環の1個～3個を、同じ価数のシクロペンタジエノン構造又は芳香族炭化水素基で置換されたシクロペンタジエノン構造で置き換えた基、

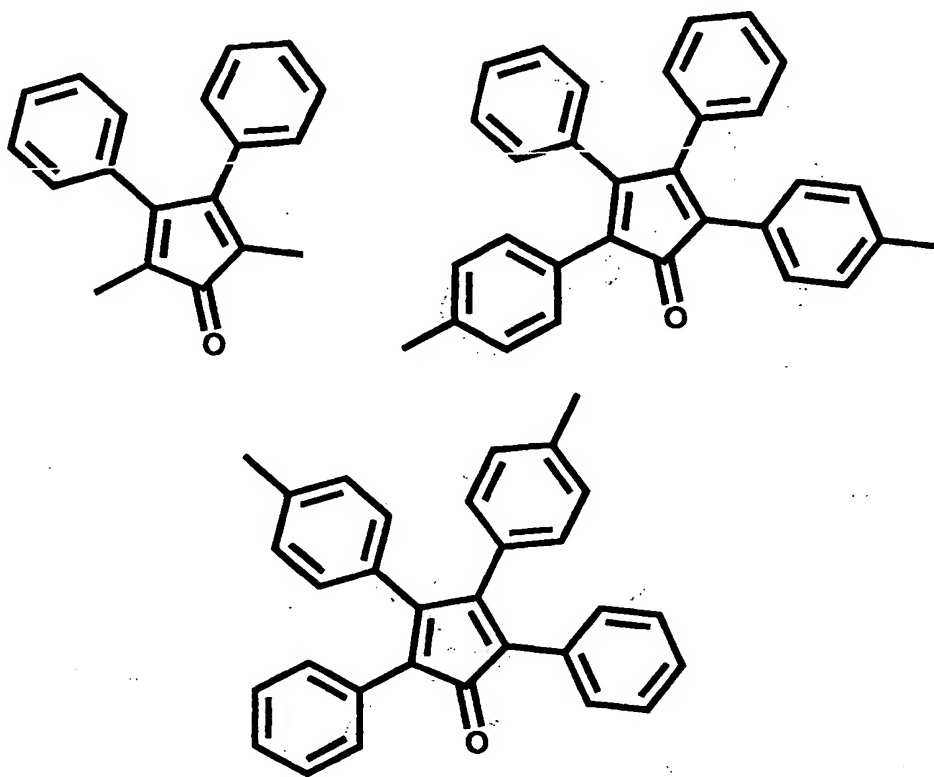
(c-2) 上記 (b-1) ~ (b-4) 芳香環の 1 個 ~ 3 個を、同じ価数のフラン構造又は芳香族炭化水素基で置換されたフラン構造で置き換えた基、

(c-3) 上記 (b-1) ~ (b-4) の芳香環の 1 個 ~ 3 個を、同じ価数のオキサゾール構造又は芳香族炭化水素基で置換されたオキサゾール構造で置き換えた基、

(c-1) ~ (c-3) のさらに具体的な例としては以下が挙げられる。

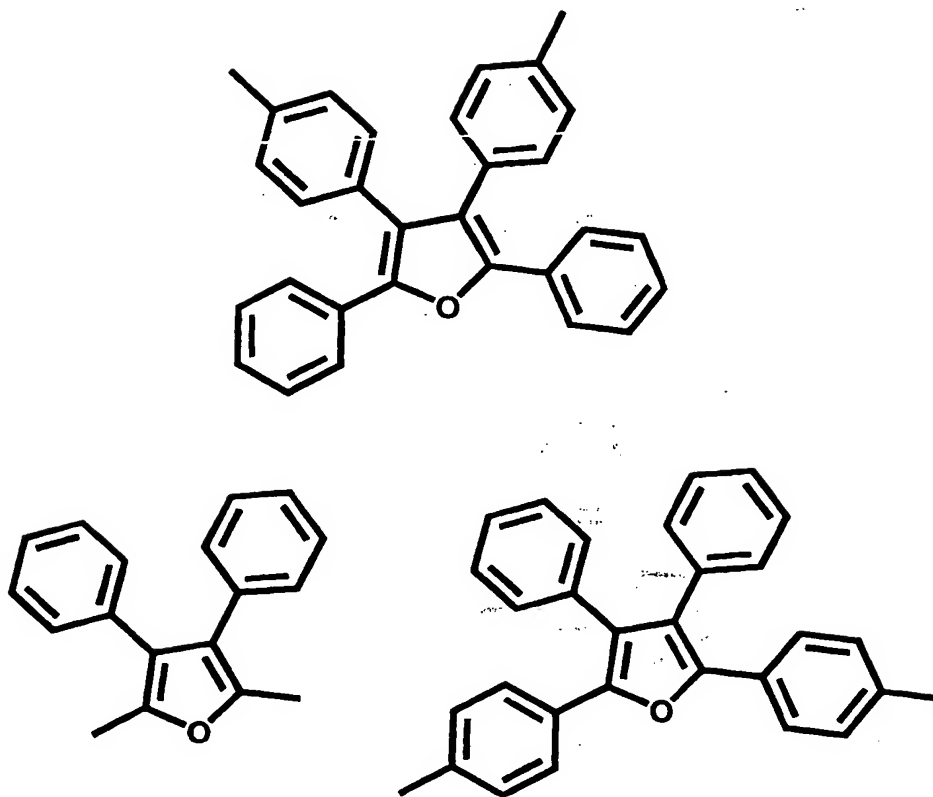
【0057】

【化21】



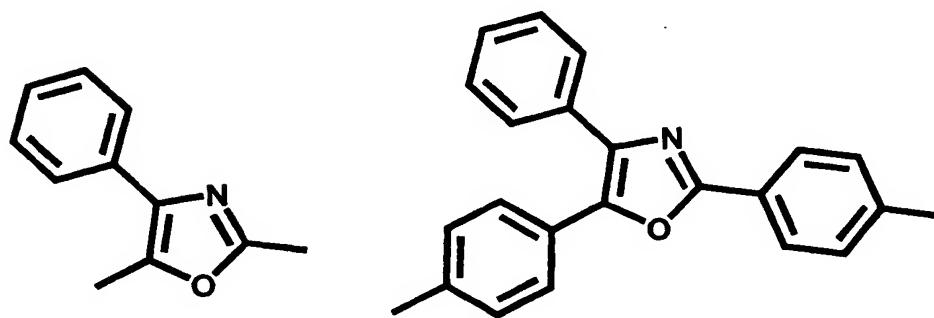
【0058】

【化 22】



【0059】

【化 23】



【0060】

芳香環とカルボニル基を有する基とは、ベンゾフェノン構造のように分子内にカルボニルと芳香環を併せ持つ基である。

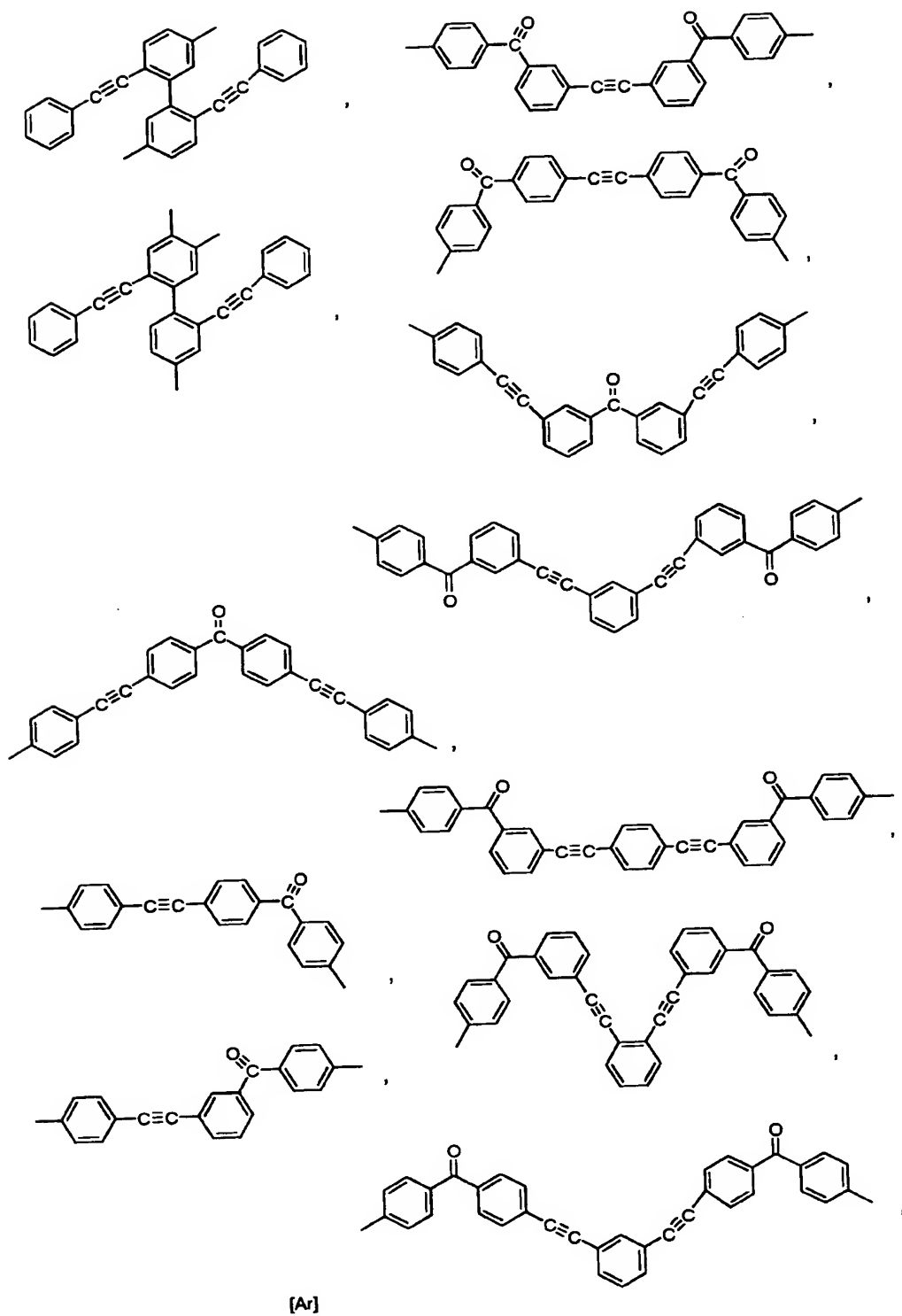
ベンゼン環とカルボニル併せ持つもの、ナフタレン環とカルボニルを併せ持つ

●  
ものなどが好ましい。

2 価の基のさらに具体的な例を挙げる。 $Y_1$ 、 $Y_2$ が  $(Y-3)$  及び  $(Y-4)$  から選ばれる場合、 $A_{r1}$ 、 $A_{r2}$ としては以下の群  $\{A_r\}$  が好ましい。

【0061】

【化 24】



【0062】

珪素を含む有機基とは、炭化水素基、ディールスーアルダー反応と引き続く原子の脱離により炭化水素基になる基、及び芳香環をカルボニル基を有する基などの炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基であり、上記に挙げられた好ましい例の基において水素を1個～8個珪素原子に置き換えたものである。好ましくは、置き換えは1～4個である。これらは炭素原子を少なくとも1個含むものである。

### 【0063】

さらに、一般式 (I) において、 $Y_1$  及び  $Y_2$  が (Y-1) 及び (Y-2) から選ばれる場合、一般式 (I) が、下記の (i)～(iii) のうちの少なくとも1つの条件を満たすことが好ましい。

- (i) 炭素-炭素三重結合を少なくとも1つ有する。
- (ii) 芳香族基と共役した炭素-炭素二重結合を少なくとも1つ有する。
- (iii) 炭素数10以上の芳香環を少なくとも1つ有する。

### 【0064】

条件 (i) としては、繰り返し単位1個あたりに1～8個の三重結合を有することが好ましく、より好ましくは、1～4個である。条件 (ii) としては、繰り返し単位1個あたりに1～16個の芳香族基と共役した炭素-炭素二重結合又は、芳香族基と共役した炭素-窒素二重結合を有することが好ましい。より好ましくは、1～4個である。条件 (iii) としては、繰り返し単に1個あたりに1～8個の炭素数10以上の芳香環を有することが好ましい。より好ましくは、1～2個である。これらの条件の中では、さらに (i) 及び/または (ii) が好ましい。

### 【0065】

一般式 (I) において、 $m$ 、 $n$  は繰り返し単位のもル百分率を表し、 $m=0\sim100$ 、 $m+n=100$  である。 $n=50\sim100$  が好ましい。

### 【0066】

さらに、式 (I) の  $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Ar_1$  及び  $Ar_2$  のうち少なくとも1つが下記の (i)～(iii) のうちの少なくとも1つの条件を満たすものが好ましい。

- (i) 炭素-炭素三重結合を少なくとも1つ有する。

(ii) 芳香族基と共役した炭素-炭素二重結合を少なくとも1つ有する。

(iii) 炭素数10以上の芳香環を少なくとも1つ有する。

### 【0067】

条件(i)としては、繰り返し単位1個あたりに1~8個の三重結合を有することが好ましく、より好ましくは、1~4個である。条件(ii)としては、繰り返し単位1個あたりに1~16個の芳香族基と共役した炭素-炭素二重結合又は、芳香族基と共役した炭素-窒素二重結合を有することが好ましい。より好ましくは、1~4個である。条件(iii)としては、繰り返し単位1個あたりに1~8個の炭素数10以上の芳香環を有することが好ましい。より好ましくは、1~2個である。これらの条件の中では、さらに(i)及び/または(ii)が好ましい。

### 【0068】

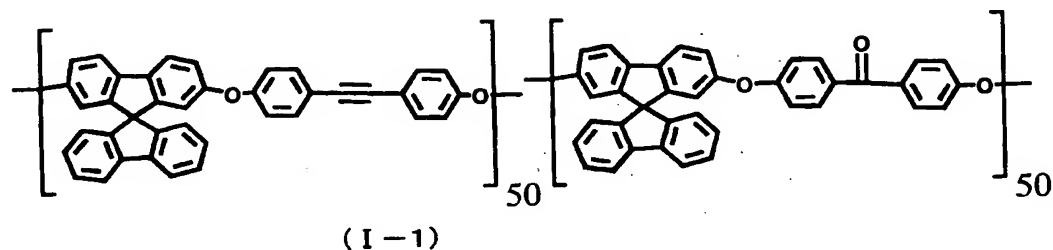
また、本発明に用いられる樹脂(A)は、単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いてもよい。樹脂(A)の使用量は、絶縁膜形成材料の全質量(溶媒を除く)を基準として40~100質量%、好ましくは60~100質量%である。

### 【0069】

本発明の第一及び第二の態様に用いられる樹脂(A)が有する一般式(I)で表わされる繰り返し単位の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。ここに示す具体的構造は、後述の合成法と同様の方法及びさらに官能基変換により合成することができる。

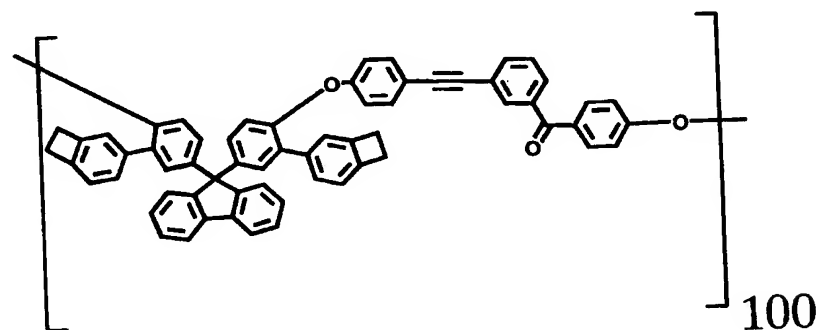
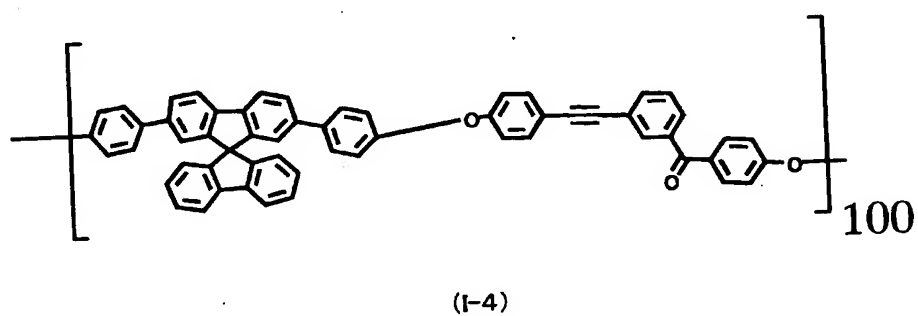
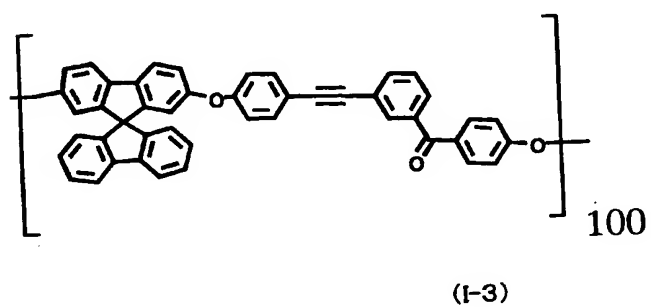
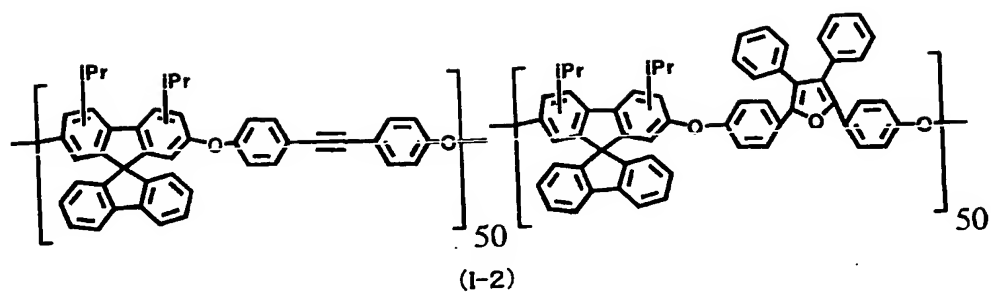
### 【0070】

#### 【化25】



### 【0071】

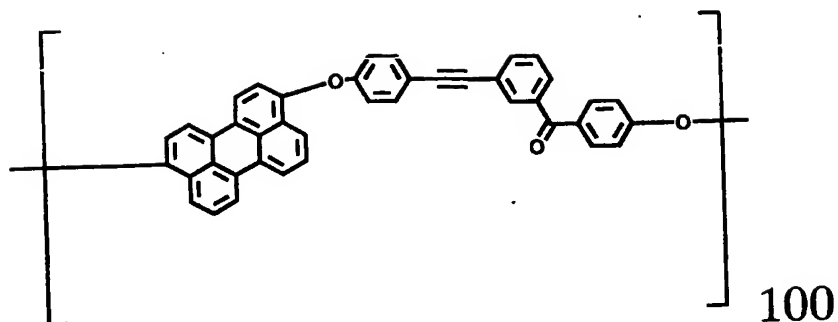
【化 26】



【0072】



【化 27】



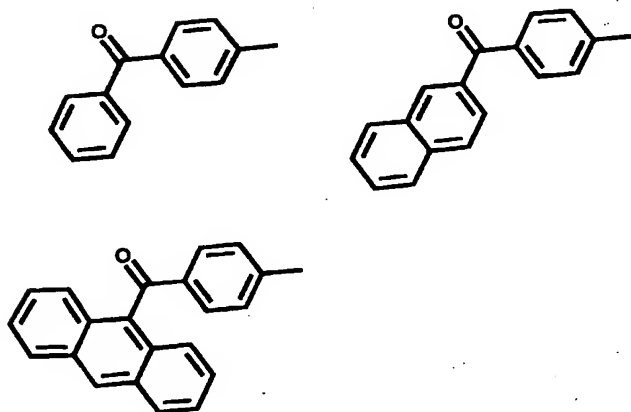
(II-2)

【0073】

上記式中、ポリマー末端は、水素または以下の構造である。

【0074】

【化 28】



【0075】

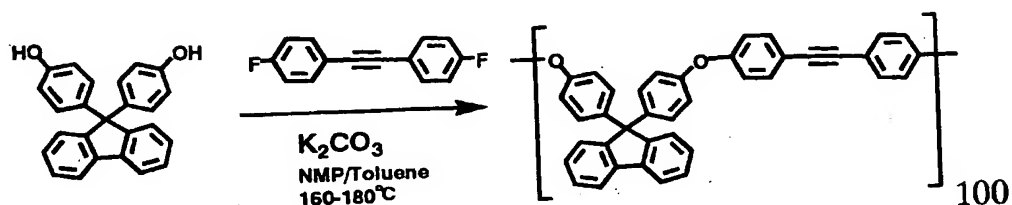
本発明においては、樹脂 (A) 以外の樹脂を併用することができる。併用し得る樹脂としては、籠型ポリシルセスキオキサン樹脂、ラダー型ポリシルセスキオキサン樹脂、アルコキシラン材料の加水分解物及び／又は縮合物、炭化水素系ポリマーなどが挙げられる。

【0076】

本発明の一般式 (I) で表される樹脂 (A) は、所望の目的物に応じて、ジフェノール体と芳香族ビスフルオロ体塩基触媒で縮合して得ることができる。例えば、Macromolecules, 1993, 26, 1777-1778 に記載の方法により合成することができる。その他、公知のカップリング反応等 (ウィティッヒ反応、ディールス・アルダー反応、マクマリーカップリング、ヘック反応、スティールカップリング、鈴木カップリング、カストロアセチレンカップリング、根岸法アセチレンカップリング、菌頭アセチレンカップリングなど) を好ましく用いることができる。例えば以下のようにして合成できる。

【0077】

【化29】



【0078】

また、ポリマー構造を形成後、その置換基を所望の官能基に置換して製造することもできる。置換させる反応としては、公知のカップリング反応などを好ましく用いることができる。

【0079】

〔その他の添加剤〕

本発明の絶縁膜形成用材料には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30 m $\mu$ 、好ましくは10～20 m $\mu$ 、固形分濃度が10～40質量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業 (株) 製のメタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業 (株) 製のオスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業 (株) 製のアルミナゾル520、同100、同2

00; 川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリレート化合物、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミク酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができる。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げることができる。

#### 【0080】

[一般式(I)の構造を有する樹脂(A)を用いた組成物の調製方法]

本発明の膜形成材料は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。本発明の膜形成用材料を調製するに際しては、上記のように、溶媒中に、上記本発明の式(I)の構造を含有する樹脂を混合すればよく、特に限定されない。

#### 【0081】

ここで使用する溶媒としては以下が好適である。エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ジメチルイミダゾリジノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、イソプロパノール、エチレンカーボネート、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル

、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等が好ましく、これらの溶剤を単独又は混合して使用する。

#### 【0082】

上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレンカーボネート、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトン、キシレン、メシチレン、ジイソプロピルベンゼンを挙げることができ。

#### 【0083】

このようにして得られる本発明の材料（組成物）の全固形分濃度は、好ましくは、2～30質量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。材料（組成物）の全固形分濃度が2～30質量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。また、式（I）で表される構造を含有する樹脂の重量平均分子量は、通常1,000～10,000,000、好ましくは1,000～100,000程度である。さらに好ましくは、2,000～20,000程度である。

#### 【0084】

このようにして得られる本発明の絶縁膜形成用材料を、シリコンウエハ、SiO<sub>2</sub>ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

#### 【0085】

この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5μm程度

、2回塗りでは厚さ0.1～3 $\mu$ m程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80～600℃程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

#### 【0086】

より具体的には、本発明の絶縁膜形成材料を、例えばスピコート法により、基板（通常は金属配線を有する基板）上に塗布し、300℃以下の温度で第一の熱処理を行うことにより溶媒を乾燥させ、次いで300℃より高く450℃以下の温度で第二の熱処理（アニール）を行うことにより低誘電率の絶縁膜を形成できる。第一の熱処理を300℃以下とするのは、架橋が過度に進行しないようにして架橋の度合いを調節しやすくするためであり、第二の熱処理を300℃より高く450℃以下の温度とするのは、この温度範囲がアニールにとって一般に都合がよいからである。

第一の熱処理の場合は、大気中でも行うことができる。また、形成した絶縁膜の示す誘電率を調節するために架橋の度合いを調整してもよく、この架橋度合いの調整は熱処理温度と時間を調整することで行うことができる。

#### 【0087】

本発明の第一及び第二の態様では、絶縁膜形成時に空孔率を制御することで多孔質化を行うことにより、更に誘電率の低い絶縁膜、すなわち、誘電率が2.5以下、好ましくは2.0以下の多孔質膜を得る。多孔質化の方法としては、（1）熱分解性又はガス反応性物質を混合し、母体の硬化後反応性物質を除去して多孔質材料（パイロゲル）を得る方法（第一の態様）、および（2）中空微粒子を混合し、湿潤状態でゲル骨格を形成し、溶媒などの液相除去時にゲル骨格を破壊しないような工夫を行うことにより多孔質材料（キセロゲル）を得る方法（第二の態様）が挙げられる。

#### 【0088】

第一の態様として、より具体的には、例えば、絶縁膜形成用材料に相溶又は分

散し、沸点又は分解温度が250℃～450℃である化合物(B-1)を含有させ、基板上に塗布した後、該化合物の沸点又は分解温度未満の温度で加熱して、上記式(I)で表される構造を有する樹脂(A)を一部硬化させ、ついで、該化合物(B-1)の沸点又は分解温度以上の温度で加熱して硬化する、すなわち、沸点又は分解によりガスを発生して同時に硬化することにより、多孔化する方法である(例えば、特開平11-323256号公報、特開2001-110601号公報、同2001-2992号公報、特開平10-283843号公報等参照)。

#### 【0089】

かかる化合物(B-1)としては、(a)ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、(b)糖鎖構造を有する化合物、(c)ビニルアミド系重合体、(d)(メタ)アクリレート系重合体、(e)芳香族ビニル系重合体、(f)デンドリマー、(g)親油性化合物と分散剤、(h)有機超微粒子などを挙げることができる。本発明において、沸点および分解温度は1気圧下の温度を示す。

#### 【0090】

(a)ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物

ここで、ポリアルキレンオキサイド構造としてはポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、

ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。

### 【0091】

#### (b)糖鎖構造を有する化合物

糖鎖構造を有する化合物としてはシクロデキストリン、デンプン、ショ糖エステル、オリゴ糖、グルコース、フルクトース、マンニット、デンプン糖、D-ソルビット、デキストラン、ザンサンガム、カードラン、プルラン、シクロアミロース、異性化糖、マルチトール、酢酸セルロース、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、キチン、キトサンを挙げることができる。

### 【0092】

本発明で使用する糖鎖構造を有する化合物は、その水酸基、またはアミノ基の一部または全部を変性することが好ましい。水酸基の化学変性としては、エーテル化、エステル化、トリアルキルシリル結合、ウレタン結合を含む変性が挙げられる。また、アミノ基の化学変性としては、アミド結合、尿素結合、イミド結合の導入が挙げられる。糖鎖構造を有する化合物のうち、分解後の孔径が小さくその制御も可能となるのでシクロデキストリンが好ましく、さらに化学変性としてはトリアルキルシリル変性やウレタン化が好ましく、特にトリメチルシリル変性が好ましい。糖鎖構造を有する化合物をトリメチルシリル基で変性するには、糖鎖構造を有する化合物にトリメチルクロロシランやトリメチルクロロシリルアセトアミドなどのトリメチルシリル化剤を反応させればよく、通常、糖鎖構造を有する化合物の水酸基の5～100%を置換すればよい。糖鎖構造を有する化合物をトリメチルシリル基で変性するには、糖鎖構造を有する化合物にトリメチルクロロシランを反応させればよく、通常、糖鎖構造を有する化合物の水酸基の5～100%を置換すればよい。糖鎖構造を有する化合物をウレタン基で結合するには、糖鎖構造を有する化合物にフェニルイソシアナートやヘキシルイソシアナートなどのウレタン化剤を反応させればよく、通常、シクロデキストリンの水酸基の5～100%反応させればよい。

## 【0093】

## (c) ビニルアミド系重合体

ビニルアミド重合体としては、ポリ(N-ビニルアセトアミド)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、ポリ(N、N-ジメチルアクリルアミド)などが挙げられる。

## 【0094】

## (d) (メタ)アクリレート系重合体

(メタ)アクリレート系重合体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミドヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステルを主成分としたラジカル重合性モノマーの重合体を挙げることができる。

## 【0095】

## (e) 芳香族ビニル系重合体

芳香族ビニル系重合体としては、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。

## (f) デンドリマー

デンドリマーとしては、ベンジルエーテル系、フェニルアセチレン、ポリアミン系、ポリアミド系が挙げられるが、熱分解性の観点からポリアミン系が好ましい。

## 【0096】

## (g) 親水性化合物と分散剤

多孔化のために、親油性化合物と分散剤を含有させてもよい。親油性化合物のみでは本発明の籠型構造のオルガノポリシロキサン(ポリシルセスキオキサン)と広い組成範囲で相溶しないが、分散剤と共存することによって、本発明のオルガノポリシロキサン(ポリシルセスキオキサン)と広い組成範囲で相溶することができる。親油性化合物としては、ポリカルボン酸エステル、例えばジデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジドデシルフタレート、ジトリデシルフタレ



ート、トリス（２－エチルヘキシル）トリメリテート、トリデシルトリメリテート、トリドデシルトリメリテート、テトラブチルピロメリテート、テトラヘキシルトリメリテート、テトラオクチルピロメリテート、ビス（２－エチルヘキシル）ドデカンジオエート、ビスデシルドデカンジオエートなどを挙げることができる。これらの親油性化合物を相溶させる分散剤としては、オクタノール、ラウリルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコールなどの高級アルコールを挙げることができる。分散剤としての高級アルコールの使用量は親油性化合物に対し 0.1～10 倍量（質量）の範囲で使用できる。

#### 【0097】

##### (h) 有機超微粒子

有機超微粒子は、粒径 100 nm 以下の重合体粒子であって、通常の乳化重合で、乳化剤の種類、乳化剤濃度、攪拌速度などで粒径を制御されたものであって、芳香族ビニル化合物、（メタ）アクリレート化合物の単量体から、粒径制御のために架橋性単量体を使用して調製されるものである。

#### 【0098】

本発明の第二の態様では、中空微粒子（B-2）を含有させる方法を用いる（例えば、特開平 11-217458 号参照）。この場合、ウェットゲル膜を非収縮乾燥させる方法であるが、さらに界面活性剤を鋳型として高規則性シリカ膜を形成する方法、超臨界乾燥法によるエアロゾル法等を併用してもよい。

#### 【0099】

これらの多孔質絶縁膜を得るために用いられる多孔化化合物（B-1）及び（B-2）の使用量は、本発明の式（I）の構造を有する樹脂（A）に対して通常 5～75 質量％である。この範囲内において、機械的強度の低下を招くことなく、有効な誘電率の低下効果が期待できる。

このようにして得られた多孔質絶縁膜は、空孔率 10％以上 90％以下が好ましい。さらに好ましくは、20％以上 80％以下である。

#### 【0100】

一方本発明の第三の態様では、式（I'）で表される特定の構造を有するポリアリーレンエーテルの一部を熱、UV、又は電子線分解することにより、多孔化

するものである。すなわち、該樹脂は、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Ar_1$ 及び $Ar_2$ の少なくとも1つが以下の条件の少なくとも1つを満たすように選ばれる。

- (イ) 250℃～450℃の加熱により分解してガスを発生する構造を有する
- (ロ) UV照射により分解してガスを発生する構造を有する
- (ハ) 電子線照射により分解してガスを発生する構造を有する。

#### 【0101】

条件(イ)の250℃～450℃の加熱により分解してガスを発生する構造に関しては、上記(B-1)の成分の構造を組み込むことによってなされる。すなわち、(a')ポリアルキレンオキサイド構造、(b')糖鎖構造、(c')ビニルアミド系重合体構造、(d')(メタ)アクリレート系重合体構造、(e')芳香族ビニル系重合体構造が挙げられる。

#### 【0102】

好ましくは、(a')、(b')及び(d')であり、さらに好ましくは(a')である。すなわち、ポリアルキレンオキサイド構造としてはポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキシド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル構造、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル構造、ポリオキシエチレンステロールエーテル構造、ポリオキシエチレンラノリン誘導体構造、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体構造、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー構造、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型構造、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型構造、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型構造などを挙げることができる。

#### 【0103】

条件(ロ)における、UVの照射により分解してガスを発生する構造とは、UV照射により化合物の分解が起こり、分解生成物の中に、室温～450℃の沸点又は分解点を有する化合物が存在するものである。光酸発生剤構造、光塩基発生剤構造、光ラジカル発生剤構造、光酸発生剤と酸分解性基含有構造の組み合わせ、光脱離反応が可能な構造などが挙げられる。光酸発生剤構造の例としては、ジフェニルヨードニウムスルホネートなどのヨードニウム塩類、トリフェニルスルホニウムトリフレートなどのスルホニウム塩類、*o*-ニトロベンジルスルホネート、酢酸*o*-ニトロベンジル酢酸エステルなどのベンジルエステル類、1, 2, 3-トリス(スルホニルオキシ)ベンゼンなどのスルホン酸フェニルエステル類、*N*-フタルイミドトシレート、コハク酸イミドスルホネートなどの*N*-イミドスルホネート類、ジシクロヘキシルジアゾジスルホンなどジアゾジスルホン類、ナフトキノンジアジドなどジアゾ類、ビストリクロロメチルフェニルトリアジンなどのハロメチル類、ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類、などが挙げられ、その他にもケトスルホン化合物、オキシムスルホネート類、 $\alpha$ -ケトスルホネート類が挙げられる。光塩基発生剤構造の例としては、ニトロベンジルカルバメート類、コバルトアミン錯体類などが挙げられる。光ラジカル発生剤構造としては、上記のオニウム塩類、ハロメチル類の他、過氧化物類、ビイミダゾール類、アリールボレート類、チタノセン類などが挙げられる。酸分解基含有構造としては、*t*-ブチルエステル類、*t*-ブトキシカルボニルエステル類などの他、アセタール類、ポリエチレングリコール類などが挙げられる。ガス発生後に、極性基が残存しないという観点で、光脱炭酸構造、一部の光脱窒素構造などの光脱離反応構造が好ましい。光脱炭酸構造としては、フェノキシ酢酸類、フェニルチオ酢酸類、*N*-フェニルグリシン類などO、S、Nが置換した酢酸構造は、光脱炭酸をするので好ましい。また、 $\beta$ -ケト酢酸類、ニトロフェニル酢酸類も脱炭酸する構造である。アリールジアゾスルホネート類、などの脱窒素構造も使用できる。

#### 【0104】

条件(ハ)における電子線照射により分解してガスを発生する構造とは、電子線照射により化合物の分解が起こり、分解生成物の中に、室温～450℃の沸点

あるいは分解点を有する化合物が存在するものである。例としては、条件（ロ）の場合と同一の構造の他、アルキルスルホン、アリールスルホンなどのスルホン基含有構造などが挙げられるが、効率的にガスを発生する観点でアルキルスルホン構造が好ましい。

#### 【0105】

本発明の第三の態様において、上記条件（イ）～（ハ）の条件を満たす部分以外の別の $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ としては、特に限定されないが、第一及び第二の態様で述べられた $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ の条件を満たすものを好ましく用いることができる。

#### 【0106】

本発明の第三の態様において、樹脂の製造方法、樹脂の成分のモル百分率、樹脂の分子量、併用できる樹脂、その他の添加剤、材料（組成物）の調製方法、塗布方法、熱処理方法は、第一及び第二の態様において好ましいものが適宜用いられる。熱処理方法に加え、UV照射又は電子線照射を併用する場合の好適な例は以下の通りである。

使用するUVとしては、特に波長によらず、150nm～450nmの光を好ましく用いることができるが、 $R_1$ ～ $R_{14}$ の構造にあわせて吸収波長を考慮することにより適宜波長を変更することができる。

使用する電子線の加速電圧は、特に限定されないが、好ましくは1～100kV、さらに好ましくは、2～60kVである。

#### 【0107】

このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

#### 【0108】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中

の部および%は、特記しない限り、それぞれ質量部および質量%であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

#### 【0109】

〔重量平均分子量 (Mw)〕

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。

＜試料＞ 試料 0.01 g を、2 cc のテトラヒドロフランに溶解し、ろ過して調製した。

＜標準ポリスチレン＞ 東ソー社製の標準ポリスチレン TSK スタANDARD を使用した。

＜装置＞ 東ソー社製の高速ゲル浸透クロマトグラム (HLC-8220GPC)

＜カラム＞ 東ソー社の TSK-gel (GMX)

＜測定温度＞ 40℃ 流速: 1 cc/分

#### 【0110】

〔面内均一性〕

形成用組成物を、6 インチシリコンウエハ上に、スピンコーターを用いて、回転数 1,500 ~ 2,500 rpm、20 秒の条件で以て塗布した。その後、80℃の温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを 5 分間加熱し、有機溶媒を飛散させた。次いで、200℃の温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを 5 分間加熱し、シリコンウエハ上に塗膜を形成させた。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計 (大日本スクリーン社製、ラムダエース) を用いて塗膜面内で 50 点測定した。得られた膜厚の 3σ を計算し、下記基準で評価した。

○; 塗膜の 3σ が 80 nm 未満

×; 塗膜の 3σ が 80 nm 以上

#### 【0111】

## 〔耐クラック性〕

6 インチシリコンウエハ上に、スピコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で 80℃ で 5 分間、200℃ で 5 分間基板を乾燥し、さらに 450℃ の窒素雰囲気の中で 60 分基板を焼成した。得られた塗膜の外観をピーク社製ポケットマイクローブ (50 倍) で観察し、下記基準で評価した。また、PCT(JDEC JESD 22-A102-B 条件: 121℃ 100%RH 15 p s i g) を 96 h 行い、同様な基準で評価した。

○; 塗膜表面にクラックが認められない。

×; 塗膜表面にクラックが認められる。

## 【0112】

## 〔誘電率〕

6 インチシリコンウエハ上に、スピコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で 80℃ で 5 分間、200℃ で 5 分間基板を乾燥し、さらに 450℃ の窒素雰囲気の中で 60 分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、横川・ヒューレットパカード (株) 製の HP 16451B 電極および HP 4284A プレシジョン LCR メーターもしくはソーラトロン社製システム 1296/1260 を用いて、10 kHz における容量値から算出した。また、PCT(JDEC JESD 22-A102-B 条件: 121℃ 100%RH 15 p s i g) を 96 h 行い、その後測定及び算出を行った。

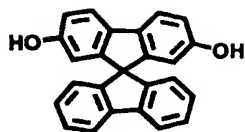
## 【0113】

## 合成例 1&lt;樹脂 (I-3) の合成&gt;

米国特許 6303733 B1 号の実施例 B1 において、ビスフェノール体を以下の化合物に変更した以外は、上記実施例 B1 と同様に実施して、樹脂 (I-3) を得た (Mw 9,000)。

## 【0114】

【化30】



**【 0 1 1 5 】**

同様にして他の樹脂も、ビスフェノール体をそれぞれの置換基対応フェノール化合物に代えて合成した。Mwはいずれも8,000~11,000の間の値であった。

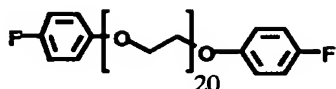
【0 1 1 6】

合成例 2 <樹脂 (III—1)>

米国特許 6 3 0 3 7 3 3 B 1 号の実施例 B 1 において、ビスフェノール体を合成例 1 の化合物に変更し、ビスフルオロ体の 3 3 モル%に以下の化合物を用いた以外は、該実施例 B 1 と同様に実施して、樹脂 (III-1) を得た (Mw 8, 0 0 0)。

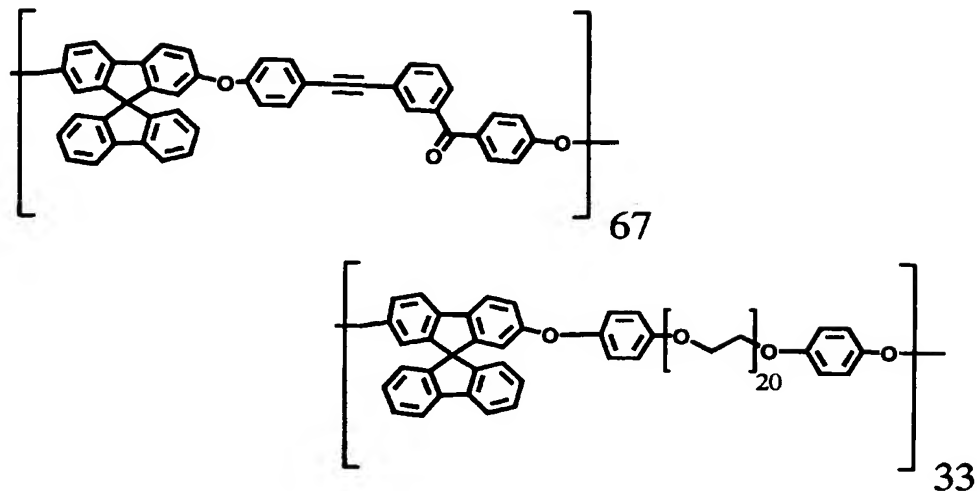
【 0 1 1 7 】

【化3 1】



**【 0 1 1 8 】**

## 【化 3 2】



## 【0119】

## 実施例 1

合成例 1 で得られた樹脂 (I-1) 3 g、ポリエチレンオキシドブロック-ポリプロピレンオキシドブロック-ポリエチレンオキシドブロック共樹脂 (ニューポール PE-61、三洋化成社製) 3 g をジイソプロピルベンゼン/シクロヘキサノン/プロピレングリコールモノメチルエーテル混合溶媒 54 g に溶解した溶液を 0.2 μm 孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い、スピンコート法でシリコンウエハ上に塗布し、焼成を行った。得られた塗膜の塗膜の膜厚は 510 nm であり、3σ は 45 nm と良好であった。塗膜の膜厚を変えてクラックの発生しない最大膜厚を評価したところ、1,000 nm と優れたクラック耐性を示した。また、塗膜の誘電率を評価したところ、2.10 と非常に低い誘電率を示した。

## 【0120】

## 実施例 2 ~ 10

樹脂 (I-1) の代わりに、表 1 の組成の材料を調製し、実施例 1 と同様に塗膜を評価した。評価結果を表 2 に示す。

## 【0121】



【表 1】

実施例	樹脂	樹脂	多孔化物質	その他の化合物
1	I-1 (5wt%)		PE-61 (5wt%)	PE-61
2	I-1 (2.5wt%)	I-2 (2.5wt%)	PE-61 (5wt%)	
3	I-3 (5wt%)		PE-61 (5wt%)	
4	I-4 (5wt%)		PE-61 (5wt%)	
5	II-1 (5wt%)		PE-61 (5wt%)	
6	II-2 (5wt%)		PE-61 (5wt%)	
7	I-1 (4wt%)		PE-61 (5wt%)	ジフェニルアセチレン (1wt%)
8	I-1 (2wt%)	I-2 (2.5wt%)	PE-61 (5wt%)	ジフェニルアセチレン (0.5wt%)
9	II-1 (4wt%)		PE-61 (5wt%)	ジフェニルアセチレン (1wt%)
10	III-1 (10wt%)			

【0122】

【表 2】

実施例	面内均一性	耐クラック性	耐クラック性	誘電率	誘電率
			PCT後		PCT後
1	○	○	○	2.10	2.10
2	○	○	○	2.09	2.09
3	○	○	○	2.12	2.12
4	○	○	○	2.08	2.08
5	○	○	○	2.09	2.09
6	○	○	○	2.07	2.07
7	○	○	○	2.08	2.08
8	○	○	○	2.07	2.07
9	○	○	○	2.06	2.06
10	○	○	○	2.10	2.10

【0123】

実施例 10 の試料を用いて、第 2 の加熱前に、基板を分割し、UV 照射 ( $100 \text{ mJ/cm}^2$ : ウシオ電機社製低圧水銀灯 UIS-112 及び 250nm バンドパスフィルター使用) を行った以外は実施例 2 と同様の評価を行ったところ、誘電率 2.17 の試料が得られた。

また、実施例 10 の試料を用いて、第 2 の加熱前に、基板を分割し、電子線照射 ( $50 \text{ kV} : 80 \mu\text{C/cm}^2$ : ウシオ電機社製 Min-EB:) を行った以外は実施例 2 と同様の評価を行ったところ、誘電率 2.14 の試料が得られた。

【0124】

比較例として米国特許 6303733 B1 号の実施例 B1、および特開 2003-41184 号の実施例 9 と同様に作成した絶縁膜を、本実施例 1 の絶縁膜と同様にして評価したところ、それぞれ、誘電率 2.76、2.80 であった。

## 【 0 1 2 5 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、特定の構造を有するポリアリーレンエーテルを含有させることにより、塗布膜における厚さの均一性、クラック耐性、誘電率特性などのバランスに優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供することができる。

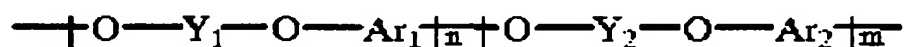
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜として、適当な均一な厚さを有する塗膜が形成可能で、かつ耐熱性に優れ、クラックが生じ難く、更に誘電率特性に優れた多孔質膜形成用材料を提供する。

【解決手段】 式(I)で表される構造を有する樹脂(A)、並びに、沸点又は分解点が250℃～450℃である化合物(B-1)及び中空微粒子(B-2)の少なくとも1種の成分を含有する多孔質絶縁膜形成用材料。

【化1】



(I)

一般式(I)中、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>は、それぞれ芳香環を含有する2価の有機基あるいは珪素原子を含む2価の有機基であって、Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>の少なくとも1つが特定構造の2価芳香族多環基である、m、nは繰り返し単位のモル百分率を表し、m=0～100、m+n=100である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 5 6 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社